

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07492 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/00, 220/18, 220/02, 4/70, C07F 15/00, 15/02, 15/04, 15/06

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06560

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2000 (11.07.2000)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): QUEISSER, Joachim [DE/DE]; Mollstrasse 13, D-68165 Mannheim (DE). GEPRÄGS, Michael [DE/DE]; Bubensteig 6, D-67245 Lamsheim (DE). LUINSTRAS, Gerrit [NL/DE]; Max-Stromeyer-Strasse 7, D-78467 Konstanz (DE). HUBER, Norbert [DE/DE]; Sonnenhalde 13, D-89584 Ehingen-Berg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

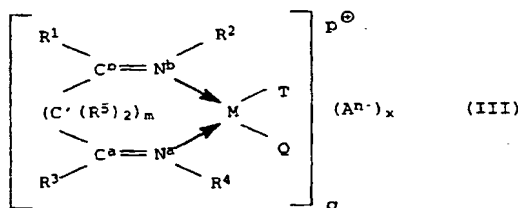
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 464.7 27. Juli 1999 (27.07.1999) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OLEFIN (CO)POLYMERISATION METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR (CO)POLYMERISATION VON OLEFINEN



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing (co)polymers that involves reacting non-polar olefin monomers and optionally α -olefins having a functional group in the presence of one or more transition metal compounds of the general formula (III) and optionally in the presence of a cocatalyst. In the formula (III), the substituents and indices are as follow: R^1 and R^3 are hydrogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_3 - C_{10} cycloalkyl, C_6 - C_{16} aryl, alkylaryl with 1 to 10 carbon atoms in the alkyl portion and 6 to 14 carbon atoms in the aryl portion, $Si(R^6)_3$, $N(R^6)(R^7)$, OR^6 , SR^6 or R^1 and R^3 form together with C^a , C^b and optionally C^c a five-, six- or seven-membered aliphatic or aromatic substituted or non-substituted carbon or hetero cycle; R^2 and R^4 are C_4 - C_{16} heteroaryl or C_6 - C_{16} aryl with halogeno-, nitro-, cyano-, sulfonato or trihalogenmethyl substituents in both ortho-positions relative to N^a and N^b ; R^5 is hydrogen, C_1 - C_{10} alkyl, C_6 - C_{16} aryl or alkylaryl with 1 to 10 carbon atoms in the alkyl portion and 6 to 14 carbon atoms in the aryl portion; R^6 and R^7 are C_1 - C_{10} alkyl, C_6 - C_{16} aryl or alkylaryl with 1 to 10 carbon atoms in the alkyl portion and 6 to 14 carbon atoms in the aryl portion; m is 0 or 1; M is a metal from the group VIIIB in the classification table; T and Q are neutral or monoanionic monodentate ligands or T and Q form together a C_2 or C_3 alkyl unit with a methylketone, a linear C_1 - C_4 alkylester or a nitrile end group; A is a non-coordinating or hardly coordinating anion; x and p are 0, 1, 2 or 3; and q and n are 1, 2 or 3.

WO 01/07492 A1

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren, bei dem man unpolare olefinische Monomere und gegebenenfalls α -Olefine, die über eine funktionelle Gruppe verfügen, in Gegenwart einer oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (III), in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben: R^1 , R^3 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, $Si(R^6)_3$, $N(R^6)(R^7)$, OR^6 , SR^6 oder R^1 und R^3 bilden gemeinsam mit C^a , C^b und gegebenenfalls C^c einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus, R^2 , R^4 C_4 - bis C_{16} -Heteroaryl oder C_6 - bis C_{16} -Aryl mit Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalogenmethylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen zu N^a und N^b , R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, R^6 , R^7 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, m 0 oder 1, M ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente, T , Q neutral oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine C_2 -

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGES-
SELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, KR, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder Nitrilendgruppe, A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion und x n 0, 1, 2 oder 3; n 1, 2 oder 3 sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Kokatalysators umgesetzt

Verfahren zur (Co)polymerisation von Olefinen

Beschreibung

5

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur (Co)polymerisation von Olefinen mit Hilfe von Übergangsmetallverbindungen. Des weiteren betrifft die Erfindung diese Übergangsmetallverbindungen sowie ein Katalysatorsystem enthaltend dieselben. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren für die (Co)polymerisation von unpolaren Olefinen und gegebenenfalls von α -Olefinen, die über eine funktionelle Gruppe verfügen.
- 15 Verfahren zur Olefinpolymerisation sind dem Fachmann bekannt. Besonders Interesse haben bislang vor allem Übergangsmetallkomplexe auf der Basis von Metallen der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente, insbesondere in Form von Metallocen- und Halbsandwich-Komplexen gefunden (s.a. H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143-1170). Diese Komplexverbindungen sind in der Regel sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und sind demzufolge häufig nur aufwendig herzustellen und zu handhaben. Für eine wirksame Reaktionsführung ist diesen Metall-
- 25 ockenkomplexen auf der Basis der frühen Übergangsmetalle stets ein Cokatalysator in nicht geringer Menge zuzusetzen, was aufwendige Aufreinigungsschritte erforderlich machen und zu Produktverunreinigungen führen kann.
- 30 Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415, konnten zeigen, daß auch Nickel- und Palladiumkomplexe für die Polymerisation von Ethen und Propen in Frage kommen, wenn als Chelatligand eine Bisiminverbindung mit sperrigen Arylsubstituenten am Iminstickstoff, insbesondere 2,6-Diisopropylphenyl, verwendet
- 35 wird. Die sterisch anspruchsvollen Reste sollen das Metallzentrum abschirmen und auf diese Weise Kettenübertragungs- und/oder Eliminierungsreaktionen unterbinden, wodurch erst akzeptable Molekulargewichte erzielt würden. Des weiteren gelang es Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268, Ethen und z.B. Methyl-
- 40 acrylat mit Hilfe der beschriebenen Übergangsmetallkomplexe zu copolymerisieren. Diese Copolymere werden beispielsweise aufgrund ihrer elastomeren Eigenschaften als Zähmodifikatoren für technische Kunststoffe wie Polybutylenterephthalat oder Polyamid eingesetzt. Technisch werden diese Copolymere jedoch zumeist noch auf
- 45 radikalischem Wege hergestellt, was zu Polymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung und zu einem inhomogenen Einbau der funktionellen Gruppe tragenden Olefins führt. Zwar können mit

WO 01/07492

Hilfe der bei Brookhart (s.o.) beschriebenen Bisiminkomplexe Copolymere mit relativ enger Molekulargewichtsverteilung erzielt werden. Es wäre jedoch wünschenswert, auf Katalysatorsysteme mit hoher bzw. höherer Aktivität zurückgreifen zu können, die zu-

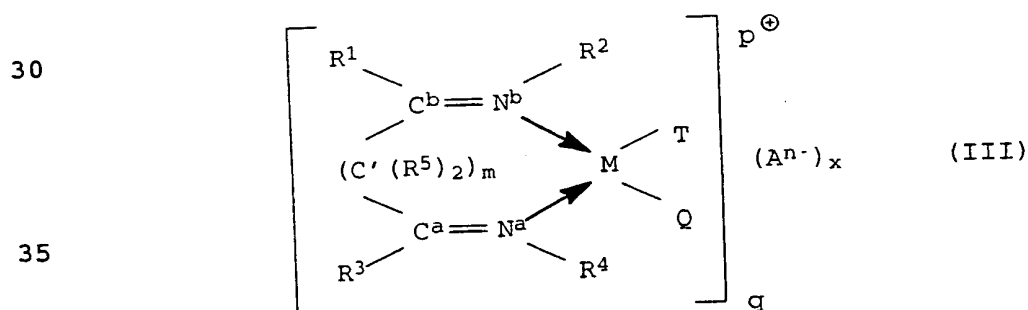
5 gleich unter den jeweiligen Polymerisationsbedingungen hinreichend stabil sind und über eine lange Lebensdauer verfügen, so daß sie sich auch für den Einsatz in der großtechnischen Fertigung eignen.

10 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Herstellung von (Co)polymeren aus olefinischen Monomeren verfügbar zu machen, das sich durch hohe Aktivitäten auszeichnet, keine oder nur geringe Zusätze an Cokatalysator erfordert und un-

15 problematisch auch großtechnisch eingesetzt werden kann. Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Übergangsmetallverbindung zu finden, die unempfindlich sowie einfach zu handhaben ist und insbesondere unter den Polymerisationsbedingungen auch bei längeren Reaktionsdauern keine Einbußen bei der katalytischen Aktivität zeigt.

20 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren aus unpolaren olefinischen Monomeren (I) sowie ein Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren aus unpolaren olefinischen Monomeren (I) und α -Olefinen (II), die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügen, gefunden, bei denen das bzw. die Ausgangs-

25 monomere in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung

40 haben:

R¹, R³ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Si(R⁶)₃, N(R⁶)(R⁷), OR⁶, SR⁶ oder R¹ und R³ bilden gemeinsam mit

45 C^a, C^b und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder

siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

- 5 R², R⁴ C₄- bis C₁₆-Heteroaryl oder C₆- bis C₁₆-Aryl mit Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalogenmethylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen zu N^a und N^b,
- 10 R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 15 R⁶, R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- m 0 oder 1, bevorzugt 0,
- 20 M ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,
- 25 T, Q neutrale oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine C₂- oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder Nitrilendgruppe,
- A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion und
- 30 x, p 0, 1, 2 oder 3
- q, n 1, 2 oder 3

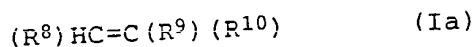
sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Cokatalysators koordinativ polymerisiert werden.

35

Des weiteren wurde die Übergangsmetallverbindung (III) sowie ein Katalysatorsystem enthaltend als wesentliche Bestandteile die Übergangsmetallverbindung (III) sowie als Cokatalysator eine starke neutrale Lewis-Säure, eine ionische Verbindung mit einem
40 Lewis-sauren Kation oder eine ionische Verbindung mit einer Brönsted-Säure als Kation gefunden. Außerdem wurde die Verwendung der Übergangsmetallverbindung (III) sowie des Katalysatorsystems enthaltend die Übergangsmetallverbindung (III) und einen Cokatalysator als wesentliche Bestandteile bei der Herstellung von
45 Olefin(co)polymeren gefunden.

WO 01/07492

Als unpolare olefinische Monomere (I) kommen Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia)



5 in Frage, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- 10 R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, worunter lineare wie auch verzweigte Alkylreste zu verstehen sind, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, worunter auch mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl oder i-Propyl ein-, zwei- oder mehrfach substituierte Arylreste wie Toly1 zu verstehen sind, 15 bevorzugt C_6 - bis C_{10} -Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, z.B. Benzyl, oder $Si(R^{11})_3$ mit
- 20 R^{11} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 16 C-Atomen im Arylteil, wobei diese Reste die unter R^8 bis R^{10} angegebene bevorzugte bzw. spezielle Bedeutung annehmen können.
- 25

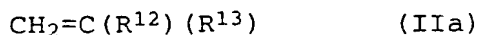
Die Reste R^8 und R^9 bzw. R^{10} können des weiteren zusammen mit der C=C-Doppelbindung einen Carbocyclus bilden. Geeignete cyclische Olefine (I) sind z.B. Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen oder 30 Norbornen sowie substituierte Norbornene. Bevorzugt sind unter diesen Cyclopenten und Norbornen.

Geeignete unpolare olefinische Monomere können über eine, zwei oder mehrere endständige oder interne Doppelbindungen verfügen. 35 Vorzugsweise werden olefinisch ungesättigte Verbindungen mit einer endständigen Doppelbindung wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Octen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Ethen, Propen, 1-Buten und 1-Hexen, insbesondere Ethen. Darüber hinaus stellen auch perfluorierte Olefine wie Tetrafluor- 40 ethylen geeignete unpolare Ausgangsmomere (I) dar. Selbstverständlich können auch beliebige Gemische an Ausgangsmomeren (I) in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 45 als weitere Ausgangsmomere α -Olefine (II), die über mindestens eine funktionelle Gruppe im Molekül verfügen, eingesetzt.

Geeignete funktionelle Gruppen stellen z.B. die Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureanhydrid-, Hydroxy-, Epoxy-, Siloxy-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Amino-, Nitril-, Oxazolin-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester- oder Halogenofunktionalitäten dar. Bevorzugte funktionelle Gruppen gehen u.a. zurück auf die Carbonsäureeinheit, auf Carbonsäureester-, Carbonssäureamid- oder -anhydridreste sowie auf die Ether- oder Ketogruppe.

- 10 Bevorzugt werden als Ausgangsmonomere (II) funktionalisierte olefinisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



- 15 eingesetzt, in der die Substituenten und Indizes die folgende allgemeine Bedeutung haben:

R¹² Wasserstoff, CN, CF₃, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Pyrrolidonyl oder Carbazolyl,

R¹³ CN, C(O)R¹⁴, C(O)OR¹⁴, C(O)N(R¹⁴) (R¹⁵), CH₂Si(OR¹⁶)₃, C(O)-O-C(O)R¹⁴, O-C₁- bis -O-C₁₀-Alkyl, O-C₆- bis -O-C₁₆-Aryl mit

R¹⁴, R¹⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₂- bis C₁₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, eine Epoxygruppe enthaltende C₂- bis C₁₀-Alkylgruppe, eine mit einer Epoxygruppe substituierte C₆- bis C₁₆-Arylgruppe oder Si(R¹⁶)₃ und

R¹⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil.

Funktionalisierte olefinisch ungesättigte Comonomere (II) verfügen über eine terminale Kohlenstoff/Kohlenstoff-Doppelbindung. Unter diesen Verbindungen sind (Meth)acrylsäure sowie die Ester- und Amidderivate der (Meth)acrylsäure, vorzugsweise der Acrylsäure, sowie Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen besonders geeignet. Bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-, insbesondere die C₁- bis C₈-Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, also z.B. die Methyl-, Ethyl-, n-, i-Propyl-, n-, i-, t-Butyl-, Hexyl-, Dicyclopentadienyl- oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können. Weiterhin bevorzugt sind (Meth)acrylate mit einer

WO 01/07492

Epoxygruppe in der Estereinheit, beispielsweise Glycidyl(meth)acrylate, sowie mit einer Alkenylgruppe wie Ethyliden oder Propyliden als Estereinheit. Acrylate sind besonders bevorzugt. Exemplarisch seien als besonders geeignet Methyl-
 5 acrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Dicyclopentadienylacrylat, Glycidylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat sowie Acrylsäure genannt. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat und Glycidylacrylat. Ebenso können Methacryl- oder Acrylnitril eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen
 10 an Comonomeren (II) eingesetzt werden. Die vorgenannten Monomere sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich.

Die Ausgangskonzentration der beschriebenen funktionalisierten Monomere (II) kann über einen weiten Bereich variiert werden und
 15 beispielsweise ohne weiteres Werte im Bereich von 3 bis 6 mol/l annehmen.

Soweit nicht an anderer Stelle ausdrücklich beschrieben, weisen die Reste C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis
 20 C₁₆-Aryl und Alkylaryl im Sinne der vorliegenden Erfindung als Substituenten die folgende allgemeine und bevorzugte Bedeutung auf. Unter C₁- bis C₁₀-Alkylreste fallen zum Beispiel die Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl- sowie die Pentyl-, Hexyl- oder Heptylgruppe in geradkettiger und verzweigter Form.
 25 Unter C₁- bis C₁₀-Alkylreste fallen, abgesehen von Monomer (I), auch solche, die mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiert sind, also beispielsweise partiell oder perhalogenierte Alkylreste wie Trichlormethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluor-
 30 ethyl, Pentafluorethyl oder Pentachlorethyl sowie eine oder mehrere Epoxygruppen tragende Alkylreste, beispielsweise Propenoxyl. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind unter den C₁- bis C₁₀-Alkylresten regelmäßig die C₁- bis C₈-Alkylreste bevorzugt.

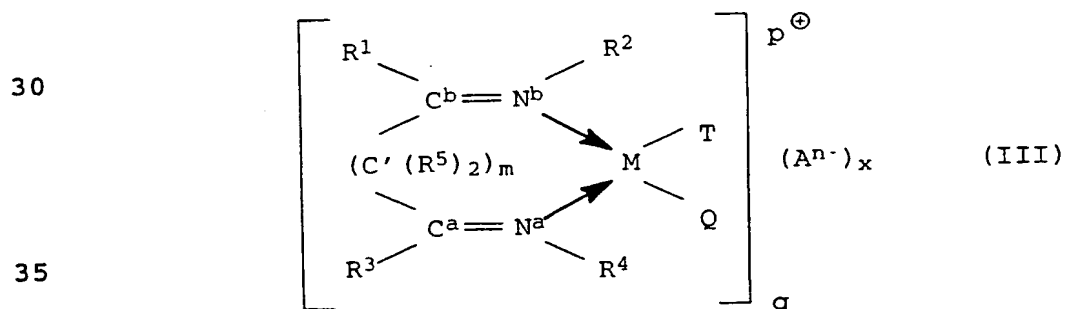
35 Unter geeignete C₃- bis C₁₀-Cycloalkylreste fallen Carbo- wie auch Heterocyclen, also beispielsweise substituiertes und unsubstituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Pyrrolyl, Pyrrolidonyl oder Piperidinyll. Unter den substituierten cycloaliphatischen Resten seien exemplarisch 1-Methyl-
 40 cyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl und 2,3-Dimethylcyclopropyl genannt.

Unter geeignete C₆- bis C₁₆-Arylgruppen fallen ganz allgemein substituierte und unsubstituierte Arylreste. Unter den unsubstituierten Arylresten sind die C₆- bis C₁₀-Arylgruppen wie Phenyl
 45 und Naphthyl bevorzugt. Phenyl ist besonders bevorzugt. Bei den unsubstituierten wie auch den substituierten C₆- bis C₁₆-Aryl-

- gruppen weist die Angabe der Kohlenstoffatome (z.B. C₆, C₁₀, ..., C₁₆) auf die Anzahl der Kohlenstoffatome hin, die das aromatische System bilden. Kohlenstoffatome aus möglichen Alkyl- und/oder Arylsubstituenten sind mit dieser Angabe noch nicht erfaßt. Die
- 5 Angabe C₆- bis C₁₆-Aryl soll somit beispielsweise auch substituierte C₆- bis C₁₆-Arylreste wie substituiertes Anthracenyl umfassen. Unter C₆- bis C₁₆-Arylreste fallen, abgesehen von Monomer (I), auch solche Reste, die mit funktionellen Gruppen auf
- 10 Periodensystems der Elemente einfach, mehrfach oder persubstituiert sind. Geeignete funktionelle Gruppen sind C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryl, Triorganosilyl wie Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-diphenylsilyl sowie Amino, beispielsweise
- 15 NH₂, Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, bevorzugt C₁- bis C₆-Alkoxy, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i- oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid oder Bromid.
- 20 Unter geeignete Alkylarylreste fallen solche mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, insbesondere die Benzylgruppe.

Die beschriebenen Ausgangsmonomere werden nach dem erfindungs-

25 gemäßen Verfahren übergangsmetallkatalysiert in Gegenwart einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel (III)



umgesetzt.

- 40 Die Reste R² und R⁴ stellen C₄- bis C₁₆-Heteroaryl- oder C₆- bis C₁₆-Arylgruppen dar, die jeweils in ihren beiden ortho-Positionen zu den Iminstickstoffatomen N^a und N^b, d.h. ortho-ständig zur kovalenten Bindung zwischen dem Arylrest und dem Iminstickstoff
- 45 elektronenziehende Reste wie Halogeno, Nitro, Cyano, Sulfonato oder Trihalogenmethyl tragen. Die ortho-Positionen in R² bzw. R⁴ können mit identischen wie auch mit voneinander verschiedenen elektronenziehenden Resten substituiert sein. Unter den Sulfona-

WO 01/07492

resten kommen insbesondere SO_3R^6 , $\text{SO}_3\text{Si}(\text{R}^6)_3$ und $\text{SO}_3^+(\text{HN}(\text{R}^5)_3)^-$ in Frage. Besonders geeignet unter diesen sind jeweils SO_3Me , SO_3SiMe_3 und $\text{SO}_3^-(\text{HNEt}_3)^+$. Unter den Trihalogenmethylresten sind Trifluor-, Trichlor- und Tribrommethyl-, insbesondere Trifluormethyl- besonders geeignet. Besonders geeignete ortho-Substituenten sind Halogenreste wie der Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodrest. Bevorzugt werden Chlor- oder Bromreste als ortho-Substituenten eingesetzt. Des weiteren sind die jeweiligen ortho-Positionen bevorzugt mit identischen Resten besetzt.

10

Die Heteroaryl- bzw. Arylreste R^2 und R^3 können neben den ortho-Resten einen oder mehrere weitere Substituenten aufweisen. Als solche Substituenten kommen beispielsweise funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA und VIIA

15 des Periodensystems der Elemente in Frage. Geeignet sind beispielsweise geradlinig oder verzweigtes C_1 - bis C_{10} -Alkyl,

bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl-, n-, i- oder t-Butyl-, partiell oder perhalogeniertes C_1 - bis

20 C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkyl, wie Trifluor- oder Tri-chlormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl-, wie Tri-methyl-, Triethyl-, Tri-t-butyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-di-

phenylsilyl-, die Nitro-, Cyano- oder Sulfonatogruppe, Amino-, beispielsweise NH_2 , Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butyl-

25 bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy oder t-Butoxy, oder Halogen, wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid.

Bevorzugt unter den ortho-substituierten Arylresten sind Phenyl-, Naphthyl- und Anthracenylgruppen, besonders bevorzugt sind

30 Phenyl- und Naphthylgruppen und insbesondere bevorzugt ist die Phenylgruppe. Diese ortho-substituierten Arylreste können jeweils auch in den Positionen, die nicht ortho-ständig sind, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente, wie vorgehend

35 beschrieben, substituiert sein. Bevorzugt ist bei einem ortho-substituierten Phenylrest R^2 , R^4 eine zusätzliche Substitution in para-Position, z.B. mit einem Methyl-, t-Butyl-, Chlor- oder Bromrest. Bevorzugte Arylreste R^2 , R^4 sind 2,6-Dibrom-, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom-4-methyl- oder 2,6-Dichlor-4-methyl-

40 phenyl.

Unter den ortho-substituierten C_4 - bis C_{16} -Heteroarylresten R^2 und R^4 im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls substituierte und unsubstituierte Heteroarylreste zu verstehen,

45 beispielsweise C_4 - bis C_{13} -Heteroaryl, bevorzugt C_4 - bis C_9 -Heteroaryl, wie der Pyrrolidyl- (über ein Ringkohlenstoffatom mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder der Pyrrolidgruppe (über

den Pyrrolstickstoff mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder der Imidazolyl- (C-N-verknüpft), Imidazolid- (N-N-verknüpft), Benzimidazolyl-, Benzimidazolid-, Pyrazolyl-, Pyrazolid-, Pyridinyl-, Pyrimidinyl-, Chinolyl- oder Isochinolylgruppe. Bevorzugt unter
5 den Heteroarylresten ist die ortho-substituierte Pyrrolidyl- sowie insbesondere die Pyrrolidgruppe. Besonders bevorzugt weist diese Pyrrolidgruppe in den ortho-Position zur Verknüpfungsstelle mit den Iminstickstoffatomen N^a bzw. N^b Halogensubstituenten wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod auf. Bevorzugte Heteroarylreste R^2 , R^4
10 sind 2,5-Dichlorpyrrolid und 2,5-Dibrompyrrolid.

Als Reste R^1 und R^3 in (III) kommen Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
15 einen Silyl- ($Si(R^6)_3$), einen Amino- ($N(R^6)(R^7)$), einen Ether- (OR^6) oder einen Thioetherrest (SR^6) in Frage. Des weiteren können die Reste R^1 und R^3 zusammen mit C^a , C^b und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder
20 Heterocyclus bilden. Unter den Resten R^1 und R^3 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, t-Butoxy, Trifluormethyl, Phenyl, Naphthyl, Toly, 2-i-Propylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, Pyridyl oder Benzyl sowie insbesondere
25 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl bevorzugt. Ligandverbindungen mit diesen Resten finden sich bei K. Vrieze und G. van Koten, Adv. Organomet. Chem., 1982, 21, 151- 239, beschrieben. Unter den cyclischen Systemen, vorzugsweise aus R^1 , R^3 , C^a und C^b , sind aromatische Systeme, insbesondere Phenanthren- und
30 Camphersysteme bevorzugt (s.a. J. Matei, T. Lixandru, Bul. Inst. Politeh. Isai, 1967, 13, 245). Des weiteren sind als heterocyclische Systeme R^1 , R^3 1,4-Dithiane, wie in WO 98/37110 beschrieben, bevorzugt.

35 Der Rest R^5 stellt bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff dar.

Als Metalle M in (III) kommen alle Elemente der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente, also Eisen, Cobalt, Nickel,
40 Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin in Betracht. Bevorzugt werden Nickel, Rhodium, Palladium oder Platin eingesetzt, wobei Nickel und Palladium sowie insbesondere Palladium besonders bevorzugt sind. Eisen und Cobalt liegen in den Metallverbindungen (III) im allgemeinen zwei- oder dreifach
45 positiv geladen, Palladium, Platin und Nickel zweifach positiv geladen und Rhodium dreifach positiv geladen vor.

WO 01/07492

T und Q stellen in einer Ausführungsform neutrale und/oder monoanionische monodentate Liganden dar. Als neutrale Liganden kommen Lewis-Basen in Frage, beispielsweise Acetonitril, Benzonitril, Diethylether, Tetrahydrofuran, Amine, Ketone, Phosphane, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Als Lewis-basischer Neutralligand ist ebenfalls Ethen geeignet. Monoanionische Liganden stellen zum Beispiel Carbanionen auf der Basis substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Aryl- oder Acylreste oder Halogenidionen dar.

10

T in (III) bedeutet bevorzugt monoanionische Reste wie Chlorid, Bromid oder Jodid, Methyl, Phenyl, Benzyl oder ein C₁- bis C₁₀-Alkyl, das in β -Position zum Metallzentrum M keine Wasserstoffatome aufweist und über eine C₁- bis C₄-Alkylester- oder eine Nitrilendgruppe verfügt. Besonders bevorzugt als Ligand T sind Chlorid und Bromid als Halogenidreste sowie Methyl als Alkylrest.

Q stellt bevorzugt Ligandreste wie Acetonitril, Benzonitril, Ethen, Triphenylphosphin als monodentate Phosphorverbindung, Pyridin als monodentate aromatische Stickstoffverbindung, Acetat, Propionat oder Butyrat, insbesondere Acetat als geeignetes Carboxylat, einen linearen Alkylether, z.B. einen linearen Di-C₂- bis C₆-Alkylether wie Diethylether oder Di-i-propylether, bevorzugt Diethylether, einen cyclischen Alkylether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, bevorzugt Tetrahydrofuran, einen linearen C₁- bis C₄-Alkylester, z.B. Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder ein Halogenid dar. Im Fall von Nickelkomplexen (III) (M = Ni) ist Q vorzugsweise ein Halogenid, z.B. ein Chlorid, Bromid oder Jodid, insbesondere ein Bromid, im Fall von Palladiumkomplexen (M = Pd) ist Q vorzugsweise Acetonitril, Diethylether oder Ethen.

Des weiteren können die Reste T und Q gemeinsam eine C₂- oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, einer linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder einer Nitrilendgruppe darstellen. Bevorzugt stellen hierbei T und Q zusammen eine -(CH₂CH₂CH₂C(O)OCH₃)-Einheit dar und bilden auf diese Weise gemeinsam mit M einen sechsgliedrigen Cyclus. Während die endständige Methyleneinheit mit M eine Metall/Kohlenstoffbindung ausbildet, tritt die Carbonylgruppe koordinativ in Wechselwirkung mit M.

Unter den Nickelkomplexen (III) sind Nickeldihalogenid-, vorzugsweise Nickeldichlorid- oder Nickeldibromid-, oder Nickeldimethylkomplexe (p = 0) und unter diesen insbesondere die Nickeldibromkomplexe bevorzugt. In bevorzugten Palladiumkomplexen stellt T einen Alkylrest, insbesondere Methyl, und Q einen neutralen

Lewis-Baseliganden, insbesondere Diethylether, Acetonitril oder Ethen dar.

Unter einem nicht oder schlecht koordinierenden Anion A sind
5 erfindungsgemäß solche Anionen zu verstehen, deren Ladungsdichte am anionischen Zentrum aufgrund elektronegativer Reste vermindert ist und/oder deren Reste das anionische Zentrum sterisch abschirmen. Geeignete Anionen A sind u.a. Antimonate, Sulfate, Sulfonate, Borate, Phosphate oder Perchlorate wie $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$
10 (Tetrakis(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat), $B[C_6F_5]_4^-$ oder BF_4^- sowie SbF_6^- , AlF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- oder Trifluoracetat ($CF_3SO_3^-$). Bevorzugt sind $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$, SbF_6^- und PF_6^- . Besonders bevorzugt wird auf Borate, insbesondere $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$, zurückgegriffen. Geeignete nicht oder schlecht koordinierende Anionen sowie deren
15 Herstellung werden z.B. bei S.H. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 927 - 942, sowie bei W. Beck und K. Sünkel, Chem. Rev. 1988, 88, 1405 - 1421, beschrieben.

Bevorzugte Übergangsmetallverbindungen (III) sind beispielsweise
20 Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium(methyl)chlorid,
Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium(methyl)chlorid,
Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium(methyl)chlorid,
Bis-2,3-(2,6-dichlor-4-methylphenylimin)butan-palladium(methyl)chlorid,
25 Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat,
Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat,
30 Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat,
Bis-2,3-(2,6-dichlor-4-methylphenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat,
Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium(methyl)(diethyl-
35 ether)-hexafluoroantimonat,
Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium(methyl)(diethylether)-hexafluoroantimonat,
Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium(methyl)(diethylether)-hexafluoroantimonat,
40 Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium- η^1 -O-methylcarboxypropyl-hexafluoroantimonat,
Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium- η^1 -O-methylcarboxypropyl-hexafluoroantimonat,
Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium- η^1 -O-methylcarboxypropyl-hexafluoroantimonat und
45 Bis-2,3-(2,6-dichlor-4-methylphenylimin)butan-palladium- η^1 -O-methylcarboxypropyl-hexafluoroantimonat

WO 01/07492

- sowie die entsprechenden Nickeldihalogenidkomplexe, insbesondere Nickeldibromidkomplexe der hier genannten Diiminliganden. Anstelle von Hexafluoroantimonat als Gegenion A können in bevorzugten Übergangsmetallverbindungen (III) ebenfalls Tetra-
- 5 $\text{cis}-(3,5\text{-bis}-(\text{trifluormethyl})\text{phenyl})\text{borat } (\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4^\ominus)$ oder Hexafluorophosphat (PF_6^\ominus) verwendet werden.

- Die Übergangsmetallverbindungen (III) können in den erfindungsgemäßen Verfahren als Einzelverbindung oder in Form einer
- 10 Mischung aus mehreren unterschiedlichen Übergangsmetallverbindungen (III) als Katalysator eingesetzt werden.
- Die Übergangsmetallverbindungen (III) weisen als ein wesentliches Strukturelement einen zweizähnigen Bisiminchelatliganden auf (in Formel (III) dasjenige Strukturelement, das man unter Weglassung
- 15 der Komponenten M, T, Q und A erhält). Diese zweizähnigen Liganden können z.B. aus Glyoxal oder Diacetyl durch Umsetzung mit primären Aminen wie 2,6-Dibromanilin, 2,6-Dichloranilin, 2,6-Dibrom-4-methylphenylamin oder 2,6-Dichlor-4-methylphenylamin erhalten werden (s.a. C. van Koten und K. Vrieze, Adv. Organomet.
- 20 Chem. 1982, Vol. 21, 152-234, Academic Press, New York).

- Die Übergangsmetallverbindungen, in denen $p = 1, 2$ oder 3 bedeutet, sind z.B. aus solchen Komplexen zugänglich, in denen Q für ein Halogenid, insbesondere ein Chlorid, und T für Methyl stehen.
- 25 In der Regel behandelt man diese Komplexe in Gegenwart von Acetonitril, Benzonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder einem linearen oder cyclischen Ether wie Diethylether mit einem Alkali- oder Silbersalz (M^1A^- mit A in der bezeichneten Bedeutung eines nicht- oder schlecht
- 30 koordinierenden Anions und M^1 z.B. in der Bedeutung eines Natrium-, Kalium-, Lithium-, Caesium- oder Silberkations, also z.B. Natrium-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat) oder Silberhexafluoroantimonat. Beispielfhaft sei auf die bei Mecking et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 888 - 899 beschriebene Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (III) verwiesen.
- 35

- Die Ausgangsverbindung, in der Q ein Halogenid darstellt, kann durch Behandlung eines entsprechenden Cyclooctadienkomplexes mit einem zweizähnigen Bisiminchelatliganden in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel wie Dichlormethan erhalten werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise bei Johnson et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und J.H. Groen et al., Organometallics, 1997, 17, 68 beschrieben. Für die Herstellung der Cyclooctadienkomplexe sei z.B.
- 45 auf H. Tom Dieck et al., Z. Naturforschung, 1981, 36b, 823 und D. Drew und J.R. Doyle, Inorganic Synthesis, 1990, 28, 348 sowie auf die deutsche Patentanmeldung 19730867.8 verwiesen. Die Über-

gangsmetallkomplexe (III) können ebenfalls ausgehend von Verbindungen wie (TMEDA)MMe₂ (TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin; Me = Methyl) erhalten werden. Die (TMEDA)-Komplexe sind zum Beispiel nach einer Vorschrift von de Graaf et al., Rec. Trav. Chim. Pay-Bas, 1988, 107, 299 aus den entsprechenden Dichloridkomplexen zugänglich.

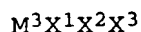
- Des weiteren können die Übergangsmetallkomplexe (III) ausgehend von Lewis-Base-Addukten der Metallsalze wie
- 10 Palladium(II)bis(acetonitril)chlorid durch Behandlung mit einem zweizähligen Bisiminchelatligen erhalten werden (s.a. G. K. Anderson, M. Lin, Inorg. Synth. 1990, 28, 61 sowie R. R. Thomas, A. Sen, Inorg. Synth. 1990, 28, 63). Die resultierenden Halogenmetall-diiminkomplexe können mittels alkylierender Reagenzien wie
 - 15 Zinntetramethyl (SnMe₄) (s.a. EP-A 0 380 162) in die entsprechenden Monoalkyl-derivate überführt werden.

- Ausgangspunkt für die Herstellung der Übergangsmetallkomplexe (III) sind geeignete Metallsalze wie Cobalt(II)chlorid,
- 20 Cobalt(II)bromid, Eisen(III)chlorid sowie insbesondere Nickel(II)chlorid, Rhodium(III)chlorid, Palladium(II)bromid, Palladium(II)chlorid oder Platin(II)chlorid. Besonders bevorzugt sind Nickel(II)bromid und Palladium(II)chlorid. Diese Metallsalze sowie deren Herstellung sind im allgemeinen literaturbekannt und
 - 25 häufig kommerziell erhältlich.

- In einer weiteren Ausführungsform kann neben der Übergangsmetallverbindung (III) ein Cokatalysator mitverwendet werden. Geeignete Cokatalysatoren umfassen starke neutrale Lewis-Säuren, ionische
- 30 Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke neutrale Lewis-Säuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel

35



IVa

bevorzugt, in der

- 40 M² ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B bedeutet und

- 45 X¹, X², X³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehr-

WO 01/07492

5

10

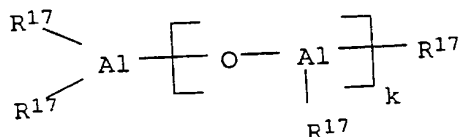
fach substituiertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, z.B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C₆- bis C₁₆-Aryl, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aryl, z.B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z.B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z.B. Benzyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen.

Besonders bevorzugt unter den Resten X¹, X², X³ sind solche, die über Halogensubstituenten verfügen. Vorzugsweise ist Pentafluorphenyl zu nennen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa), in denen X¹, X² und X³ identisch sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als starke neutrale Lewis-Säure wird unter den Cokatalysatoren des weiteren bevorzugt auf Alumoxanverbindungen zurückgegriffen.

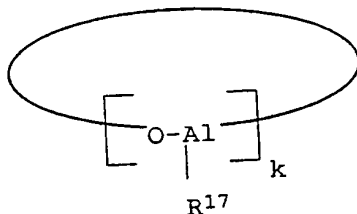
20 Als Alumoxanverbindungen kommen grundsätzlich solche Verbindungen in Betracht, die über eine Al-C-Bindung verfügen. Besonders geeignet als Cokatalysatoren sind offenkettige und/oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel (IVb) oder (IVc)

25



(IVb),

30



(IVc)

35

in denen

40 R¹⁷ unabhängig voneinander eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe, und k für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

45

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 0 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.

5

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, wie Triisobutylaluminium oder Triethylaluminium vorliegen. Bevorzugt wird Methylalumoxan (MAO), insbesondere in Form einer Lösung in Toluol eingesetzt. Die Herstellung von Methylalumoxan findet sich z.B. in der EP-A 284 708 detailliert beschrieben.

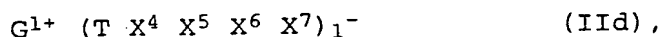
15

Weiterhin können als Cokatalysatoren Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Amidoaluminosane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminosanhydrochloride, wie in der EP-A 0 633 264 beschrieben, Siloxyaluminosane, wie in der EP-A 0 621 279 beschrieben, oder Alumoxan-Mischungen eingesetzt werden.

Die beschriebenen Alumoxane werden entweder als solche oder in Form einer Lösung oder Suspension, beispielsweise in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Xylol, oder deren Gemischen eingesetzt.

Geeignete ionische Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen fallen unter die allgemeine Formel

30



in der

35 G

ein Element der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, insbesondere Lithium oder Natrium, oder ein Silber-, Carbonium-, Oxonium-, Ammonium-, Sulfonium- oder 1,1'-Dimethylferrocenylkation,

40

T

ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere Bor, Aluminium oder Gallium, vorzugsweise Bor,

45

X^4 bis X^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis

WO 01/07492

5 C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehrfach substituiertes C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkyl, z.B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C₆- bis C₁₆-Aryl, vorzugsweise C₆- bis C₁₀-Aryl, z.B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z.B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z.B. Benzyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁- bis C₁₀-Alkoxy, bevorzugt C₁- bis C₈-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy oder i-Propoxy, oder C₆- bis C₁₆-Aryloxy, bevorzugt C₆- bis C₁₀-Aryloxy, z.B. Phenoxy, stehen, und

1 1 oder 2 bedeutet.

20 Bevorzugt stellt das Anion (T X⁴ X⁵ X⁶ X⁷)⁻ in einer Verbindung der allgemeinen Formel (IVd) ein nicht koordinierendes Gegenion dar. Hervorzuheben sind z.B. Borverbindungen, wie sie in der WO 91/09882, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, genannt werden. Besonders geeignete Kationen G gehen zurück auf das Natrium- oder Triphenylmethylkation sowie auf Tetraalkylammoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylammonium, oder Tetraalkylphosphoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylphosphonium. Bevorzugte Verbindungen (IVd) sind beispielsweise Natrium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Natrium-tetrakis[bis(trifluor-30 methyl)phenyl]borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, 35 genannt. Bevorzugt als Kation ist z.B. N,N-Dimethylanilinium.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Co-katalysatoren eingesetzt werden. Besonders geeignet für Komplexverbindungen (III) mit M = Ni sind 40 offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen als Co-katalysatoren.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, insbesondere wenn in Gegenwart der funktionalisierten Comonomere (II) polymerisiert wird, 45 in geringen Mengen Radikalinhibitoren zuzusetzen. Als Radikalinhibitoren kommen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen abgeschirmte aromatische Monohydroxyverbindungen, bevorzugt Phenole,

die vicinal zur OH-Gruppe über mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe verfügen, in Betracht. Diese Radikalinhibitoren werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (= US 4,360,617) beschrieben.

5

Geeignete phenolische Verbindungen sind den Verbindungsklassen der Alkylphenole, Hydroxyphenolpropionate, Aminophenole, Bisphenole oder Alkylidenbisphenole zu entnehmen. Eine weitere Gruppe geeigneter Phenole leitet sich von substituierten Benzoe-
10 carbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzoepropionsäuren.

Exemplarisch für die Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Phenole seien genannt Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenol (BHT),
15 4-Methoxymethyl-2,6-di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A),
20 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Octadecyl-3-(3,5-bis(tert-butyl)-4-hydroxyphenyl)-propionat, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin, 2,6,6-Trioxo-1-phosphabicyclo-(2.2.2)oct-4-yl-methyl-3,5-di-
25 tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäureester und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäureamid. Unter den genannten sterisch gehinderten Phenolen sind Bis(2,6-(C₁- bis C₁₀-alkyl)-4-(C₁- bis C₁₀-alkyl)phenole, insbesondere Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenol und Bis(2,6-methyl)-4-methyl-
30 phenol bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenol.

Daneben können anstelle der sterisch gehinderten Phenole oder auch als Zusatz zu diesen als Radikalinhibitoren Tetraalkyl-
35 piperidin-N-oxylradikale eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (4-Oxo-TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidinyloxy oder Di-tert-butylnitroxid.
40 2,6-Diphenyl-2,6-dimethyl-1-piperidinyloxy sowie 2,5-Diphenyl-2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy können ebenfalls eingesetzt werden. Mischungen verschiedener N-Oxyl-Radikale sind selbstverständlich auch möglich.

45

WO 01/07492

Die beschriebenen Radikalinhibitoren können entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten inerten Lösungsmittel, z.B. Toluol oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan oder Chloroform, zugegeben werden.

5

In der Regel reichen bereits Mengen an einer mit sterisch anspruchsvollen Gruppen abgeschirmten aromatischen Monohydroxyverbindung oder einer mit sterisch anspruchsvollen Gruppen abgeschirmten N-Oxyl-Radikalverbindung kleiner 200, kleiner 100 oder sogar kleiner 20 ppm aus, bezogen auf die Ausgangsmenge an funktionalisierten olefinisch ungesättigten Monomeren, um einen einwandfreien Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens zu gewährleisten. Dieses gelingt ebenfalls mit Mengen kleiner 10, 5 und sogar 2 ppm. Andererseits sind auch Konzentrationen an Radikalinhibitor zulässig, die die Konzentration der Übergangsmetallverbindung im Reaktionsgemisch um das doppelte, dreifache oder auch vierfache übersteigen.

Die Herstellung der (Co)polymere gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in einem aliphatischen oder aromatischen aprotischen Lösungsmittel, z.B. in Heptan, i-Butan, Toluol oder Benzol, ebenso wie in einem polaren aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete polare aprotische Lösungsmittel sind z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol, lineare oder cyclische Ether wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, des weiteren Aceton, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Acetonitril. Selbstverständlich können auch beliebige, vorzugsweise homogene Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Chlorbenzol und Acetonitril sowie deren Mischungen.

Die Lösungsmittelmenge wird üblicherweise so bestimmt, daß die Ausgangsverbindungen zu Beginn der Reaktion in gelöster Form vorliegen. Das Übergangsmetallkatalysierte Polymerisationsverfahren kann auch in Masse oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bei der Polymerisation in der Gasphase können die Übergangsmetallverbindungen (III) auch in geträgerter Form eingesetzt werden. Als Trägermaterialien kommen anorganische wie organische Materialien in Frage. Geeignete anorganische Trägermaterialien sind zum Beispiel Silicagel, Aluminium-, Magnesium-, Titan-, Zirkonium-, Bor-, Calcium- oder Zinkoxide, Alumosilikate, Polysiloxane, Talkum, Schichtsilikate, Zeolithe oder Metallhalogenide wie $MgCl_2$. Organische Trägermaterialien gehen beispielsweise auf Präpolymere von Olefin(co)polymeren, wie sie z.B. mit den erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, zurück. Geeignete Trägerungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und finden sich u.a. für geträgerte

Ziegler-Natta-Katalysatoren in Makromol. Chem. Phys. 1994, 195, 3347, Macromol. Rapid Commun. 1994, 15, 139-143 und Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143-1170) sowie für geträgerte Metallocenkatalysatoren in der EP-A-0 308 177 sowie in US 4,897,455, 5 US 4,912,075 und US 5,240,894 beschrieben.

Üblicherweise wird die Copolymerisation bei Temperaturen im Bereich von -40 bis 160°C, bevorzugt im Bereich von -20 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 80°C durchgeführt. Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen zwischen 1 bis 2 Stunden und mehreren Tagen. Gasförmige Reaktionskomponenten wie Ethen werden auf das Reaktionsgemisch aufgepreßt.

Die Copolymerisation findet im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar, bevorzugt von 0,5 bis 100 bar und besonders bevorzugt von 1 bis 80 bar statt.

Die Konzentration an Übergangsmetallverbindung (III) wird im allgemeinen auf Werte im Bereich von 10^{-6} bis 0,1, bevorzugt im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-2} und besonders bevorzugt im Bereich von 5×10^{-5} bis 5×10^{-2} mol/l eingestellt.

Die Ausgangskonzentration an unpolarem Olefin (I) liegt im allgemeinen im Bereich von 10^{-3} bis 10 mol/l, bevorzugt im Bereich von 10^{-2} bis 5 mol/l. Die Ausgangskonzentration an mit einer funktionellen Gruppe substituierten α -Olefin (II) liegt in der Regel im Bereich von 10^{-5} bis 8 mol/l, bevorzugt von 10^{-3} bis 7 und besonders bevorzugt von 10^{-1} bis 6,8 mol/l.

Das molare Verhältnis von funktionalisiertem zu unpolarem Monomer in der Ausgangsmischung liegt üblicherweise im Bereich von $10^{-3} : 1$ bis 1000 : 1, bevorzugt im Bereich von $10^{-1} : 1$ bis 100 : 1, besonders bevorzugt von 0,1 : 1 bis 20 : 1.

Das molare Ausgangsverhältnis von Radikalinhibitoren zu funktionalisiertem Monomer (II) bewegt sich im allgemeinen im Bereich von $10^{-8} : 1$ bis $10^{-1} : 1$, bevorzugt von $10^{-7} : 1$ bis $10^{-2} : 1$ und besonders bevorzugt von $5 \times 10^{-7} : 1$ bis $10^{-4} : 1$.

Die Polymerisation kann durch Zugabe eines Desaktivierungsreagenzes wie Triphenylphosphin oder durch Zugabe eines niedermolekularen Alkohols wie Methanol oder Ethanol abgebrochen werden.

45

WO 01/07492

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen (Co)polymere weisen Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 2,5, bevorzugt von 1,1 bis 1,8 auf, sowie Glasübergangstemperaturwerte von regelmäßig $\leq -40^\circ\text{C}$, bevorzugt $\leq -50^\circ\text{C}$ und regelmäßig $5 \leq -20^\circ\text{C}$ im Fall der Nickelübergangsmetallverbindungen (III).

Die Anzahl der Alkylverzweigungen pro 1000 C-Atome liegt bei den erhaltenen (Co)polymeren üblicherweise oberhalb von 100, wenn z.B. $M = \text{Pd}$ in (III). Mit Übergangsmetallverbindungen (III), in denen $M = \text{Ni}$ ist, werden dagegen (Co)polymere, zum Beispiel Polyethylene, mit einem sehr hohen Grad an Linearität erhalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Homo- und Copolymere aus Monomeren (I) sowie Copolymere aus den Monomeren (I) und (II) erhalten. Das Verfahren läßt sich sowohl kontinuierlich wie auch diskontinuierlich durchführen.

Die Übergangsmetallverbindungen (III) zeichnen sich durch hohe Aktivitäten aus, weisen zudem auch bei längerer Polymerisationsdauer keine Aktivitätseinbußen auf und gewährleisten auf diese Weise hohe Produktivitäten.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen erläutert.

25

Beispiele

Die Gelpermeationschromatographie wurde an einem Gerät der Firma Waters (Styragel) mit Tetrahydrofuran als Eluens gegen einen Polystyrolstandard durchgeführt. Die Detektion erfolgte über die Bestimmung der Brechungsindizes.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker (ARX 300) mit CDCl_3 bzw. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ als Lösungsmittel aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker (ARX 300) mit CDCl_3 bzw. $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ als Lösungsmittel aufgenommen.

Die DSC-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Series 7) bei einer Heizrate von 20 K/min aufgenommen.

40

Die Polymerisationsreaktionen wurden in Anlehnung an die bei Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Alle Arbeiten mit metallorganischen Reagenzien wurden unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt (Stickstoff). Dichlormethan wurde über Calciumhydrid

unter Rückfluß gehalten und vor jeder Polymerisationsreaktion frisch destilliert.

Glycidylacrylat wurde von der Firma Polysciences Inc. bezogen und
5 vor der Zugabe zum Reaktionsgemisch destilliert.

Natrium-tetra (3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat) wurde von der Firma Fluka bezogen.

10 A. Herstellung der Übergangsmetallverbindung (III)

1. Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium-dichlorid (Katalysator A)):
Bis-acetonitril-palladium-dichlorid (351 mg) und
15 Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan (780 mg) wurden 2 d in Dichlormethan (10 ml) bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand viermal mit Diethylether (je 10 ml) gewaschen. Im Hochvakuum wurde der Komplex von letzten Lösungsmittelresten be-
20 freit. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 7.46 (4H, s); 2.35 (6H, s); 2.15 (6H, s).
2. Bis-2,3-(2,6-dibromo-4-methylphenylimin)-butan-palladium(methyl)chlorid (Katalysator B)):
25 Zu einer Suspension des nach A. 1.) erhaltenen Feststoffs (1,34 mmol) in Dichlormethan (10 ml) gab man bei -35°C Zinn-tetramethyl (0,22 ml). Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und durch Anlegen von Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit. Der resultierende Feststoff wurde vier-
30 mal mit Diethylether (je 10 ml) gewaschen. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 7.49 (2H, 2s); 7.44 (2 H, s); 2.37 (3H, s); 2.34 (3H,s); 2.09 (3H, s); 2.01 (3H, s); 0.57 (3H,s).
3. Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenyl-imin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluorantimonat (Katalysator C)):
35 Die gemäß A. 1.) erhaltene Verbindung (1,34 mmol) und AgSbF_6 (1,34 mmol) wurden zwei Stunden bei Raumtemperatur in Acetonitril (10 ml) gerührt. Gebildetes Silberchlorid wurde ab-
40 filtriert und die erhaltene Lösung in kalten Diethylether (100 ml) gegeben. Diethylether wurde vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert und im Hochvakuum von letzten Lösungsmittelresten befreit.
- 45 4. Bi-2,3-(2,6-diisopropylphenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoroantimonat (Katalysator D)):

WO 01/07492

Diese Verbindung wurde gemäß der Vorschrift von Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 1396, 118, 267-268 synthetisiert und diente als Vergleichssubstanz.

- 5 5. Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-nickeldibromid (Katalysator E)):
- 1,2-Dimethoxyethan-nickeldibromid (77 mg) wurde unter Stickstoff-atmosphäre in Dichlormethan (15 ml) suspendiert und mit einer Lösung von Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan (174 mg) 10 in Dichlormethan (10 ml) versetzt. Die Mischung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der orangegelbe Rückstand mehrfach mit n-Pentan gewaschen. Letzte Lösungsmittelreste wurden im Hochvakuum ent- 15 fernt.

6. Bis-2,3-(2,6-diisopropyl-phenylimin)butan-nickeldibromid (Katalysator F)):
- Katalysator F) wurde analog Katalysator E) hergestellt mit dem Unterschied, daß als bidentater Chelatligand 20 Bis-2,3-(2,6-diisopropylphenylimin)butan verwendet wurde.
- B. Polymerisationsreaktionen

- 25 In einen mit einem Thermostaten verbundenen und mit Inertgas gespülten Autoklaven gab man Dichlormethan (bei Verwendung der Katalysatoren A) - D)) bzw. eine 30%-ige Lösung von Methylalumoxan (MAO) in Toluol (bei Verwendung der Katalysatoren E) und F)). Das Reaktionsmedium wurde mit Ethengas gesättigt sowie Reaktionstemperatur und -druck ein- 30 gestellt. Man gab den Katalysator in gelöster Form zum Reaktionsgemisch und hielt über die angegebene Reaktionszeit den Druck und die Temperatur konstant. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von Ethanol abgebrochen, abgekühlt und der Autoklav entspannt. Die aufkonzentrierte Lösung wurde mit Methanol/HCl (im Überschuß) versetzt. Das gebildete Polymer schied 35 sich in Form eines hochviskosen Öls bzw. in Form eines feinen Pulvers ab und konnte mittels Abdekantieren bzw. Filtrieren gewonnen werden. Das erhaltene Polymer wurde mehrere Male mit Ethanol gewaschen. Letzte Lösungsmittelreste wurden im Hoch- 40 vakuum entfernt.

Nähere Angaben zu den eingesetzten Mengen, den Reaktionsbedingungen sowie den Produktparametern sind den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tabelle 1: Polymerisationsreaktionen

| Versuch a), b) | Katalysator c) Kat. ([mg M]) | Lösungsmittel d) [ml] | Pethen [bar] | Reak- tions- zeit [h] | Aktivität [kg _{Polymer} / (mol _(M) ·h·xbar)] |
|-------------------|---------------------------------|--|-----------------|--------------------------------|--|
| 1 | B (7,4) | CH ₂ Cl ₂ (10) | 10 | 1 | 7,5 |
| 2 | B (7,4) | CH ₂ Cl ₂ (10) | 15 | 1 | 7,5 |
| 3 | B (8,1) | CH ₂ Cl ₂ (1000) | 6 | 20 | 6,4 |
| 4 | C (8,1) | CH ₂ Cl ₂ (1000) | 6 | 20 | 8,5 |
| 5 | C (8,1) | CH ₂ Cl ₂ (1000) | 6 | 20 | 2,1 |
| 6e) | D (8,1) | CH ₂ Cl ₂ (1000) | 6 | 20 | 1,1 |
| 7 | E (1,2) | Toluol (1000) | 6 | 2 | 196 |
| 8e) | F (1,2) | Toluol (1000) | 6 | 2 | 52 |

- a) Die Versuche 1 und 2 wurden bei einer Reaktionstemperatur von 50°C, die Versuche 3 bis 6 bei 35°C und die Versuche 7 und 8 bei 40 °C durchgeführt.
- b) Bei den Versuchen 5 und 6 wurde vor dem Druckaufbau mit Ethen Glycidylacrylat als Comonomer (30 ml) zum Reaktionsgemisch gegeben.
- c) Bei den Versuchen 1 bis 3 wurde NaB[Ph(CF₃)₂]₄ als Cokatalysator in äquimolarer Menge, bezogen auf die eingesetzte Menge an Katalysator, zugesetzt. Bei den Versuchen 7 und 8 wurde Methylalumoxan (MAO) als 30%-ige Lösung in Toluol als Cokatalysator zugesetzt (Al:Ni-Verhältnis = 1000:1).
- d) Die Versuche 1 und 2 wurden in einem 100 ml Autoklav, die Versuche 3 bis 8 in einem 2000 ml Autoklav durchgeführt.
- e) Vergleichsversuch.

Tabelle 2: Analytik der Polymerproben

| Probe aus Versuch | M _n a) [g/mol] | M _w /M _n a) | T _g b) [°C] | T _m b) [°C] | ΔH b) [J/g] | Alkyl-Verzweigungen pro 1000 C-Atome c) | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|--|-----|-----|----|--------|------------------|--|
| | | | | | | Me | Et | Pr | Bu | Pentyl | C ₆ + | |
| 3 d) | 1552 | 1,44 | -87 | -55,6 | 4,3 | - | - | - | - | - | - | |
| 4 | 1183 | 1,45 | -94 | -52,6 | 4,4 | 39 | 35 | 6 | 15 | 7 | 40 | |
| 5 | 4925 | 1,65 | -91 | -50,3 | 4,8 | 39 | 33 | 7 | 16 | 3 | 39 | |
| 6e) | 34810 | 2,69 | -65 | -33 | 6,4 | 36 | 22 | 13 | 12 | 4 | 34 | |
| 7 d) | n.b. | n.b. | -20 | 32,9/ 114,5 | 133 | - | - | - | - | - | - | |
| 8e) | n.b. | n.b. | -50 | 1-20 (breit) | 32 | 62,2 | 2,4 | 2,2 | - | 2,2 | 8,1 | |

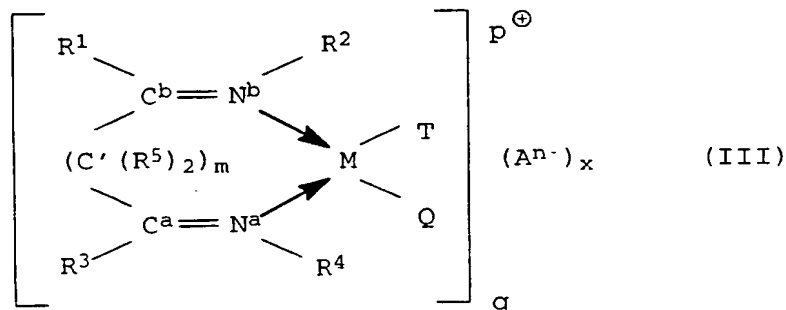
- a) bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie;
 b) bestimmt mittels DSC;
 c) bestimmt mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie;
 d) die Alkylverzweigungen wurden nicht bestimmt;
 e) Vergleichsversuch.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren aus unpolaren olefinischen Monomeren (I) und ggf. α -Olefinen (II), die über eine funktionelle Gruppe verfügen, dadurch gekennzeichnet, daß man das oder die Ausgangsmonomeren in Gegenwart einer oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen (III) der allgemeinen Formel

10

15



20

in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

25

30

R^1, R^3 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, $Si(R^6)_3$, $N(R^6)(R^7)$, OR^6 , SR^6 oder R^1 und R^3 bilden gemeinsam mit C^a , C^b und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

35

R^2, R^4 C_4 - bis C_{16} -Hetero-Aryl oder C_6 - bis C_{16} -Aryl mit Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalogenmethylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen zu N^a und N^b ,

40

R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

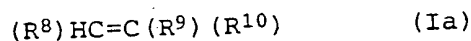
45

R^6, R^7 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{16} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

m 0 oder 1,

- M ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,
- 5 T, Q neutral oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine C₂- oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder Nitrilendgruppe,
- 10 A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion und
- x, p 0, 1, 2 oder 3
- q, n 1, 2 oder 3
- 15 sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Cokatalysators koordinativ polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als unpolare olefinische Monomere (I) Verbindungen der
- 20 allgemeinen Formel (Ia)

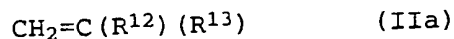


- 25 verwendet, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

30 R⁸ bis R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und bis 14 C-Atomen im Arylteil oder Si(R¹¹)₃ mit

35 R¹¹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder R⁸ und R⁹ oder R⁸ und R¹⁰ bilden zusammen mit der C=C-Doppelbindung einen Carbocyclus.

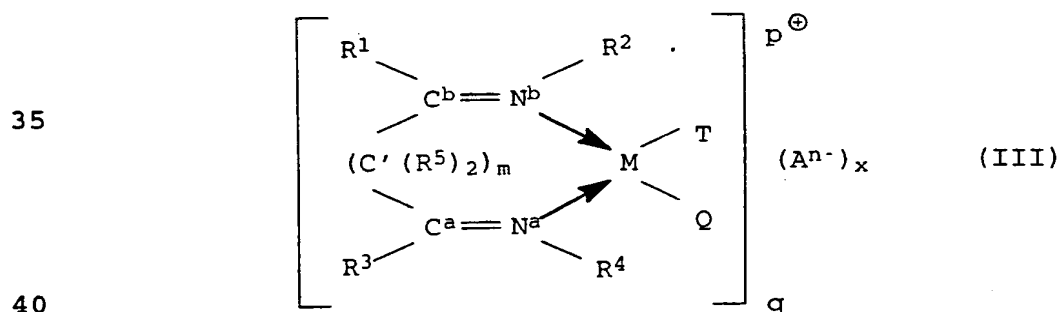
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als α-Olefine (II), die über eine funktionelle
- 40 Gruppe verfügen, Verbindungen der allgemeinen Formel



- 45 einsetzt, in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- 5
10
15
20
25
30
- R¹² Wasserstoff, CN, CF₃, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Pyrrolidonyl, Carbazolyl,
- R¹³ CN, C(O)R¹⁴, C(O)OR¹⁴, C(O)N(R¹⁴(R¹⁵)), CH₂Si(OR¹⁶)₃, C(O)-O-C(O)R¹⁴, O-C₁- bis -O-C₁₀-Alkyl, O-C₆- bis -O-C₁₆-Aryl mit
- R¹⁴, R¹⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₂- bis C₁₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, eine Epoxygruppe enthaltende C₂- bis C₁₀-Alkylgruppe, eine mit einer Epoxygruppe substituierte C₆- bis C₁₆-Arylgruppe oder Si(R¹⁶)₃ und
- R¹⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als α-Olefine (II) (Meth)acrylsäure, die Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril oder deren Mischungen verwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Radikalinhibitoren durchführt.

6. Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- 45
- R¹, R³ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

- Si(R⁶)₃, N(R⁶)(R⁷), OR⁶, SR⁶ oder R¹ und R³ bilden gemeinsam mit C^a, C^b und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,
- 5
- R², R⁴ C₄- bis C₁₆-Heteroaryl oder C₆- bis C₁₆-Aryl mit Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalogenmethylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen zu N^a und N^b,
- 10
- R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 15
- R⁶, R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₆-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 20
- m 0 oder 1,
- M ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,
- 25
- T, Q neutral oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine C₂- oder C₃-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, linearen C₁- bis C₄-Alkylester- oder Nitrilendgruppe,
- 30
- A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion und
- x, p 0, 1, 2 oder 3
- q, n 1, 2 oder 3
- 35
7. Übergangsmetallverbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R² und R⁴ unabhängig voneinander 2,6-Dibrom-, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom-4-methyl-, 2,6-Dichlor-4-methylphenyl oder 2,6-Dibrom- oder 2,6-Dichlorpyrrolid bedeuten und
- 40
- daß R¹ und R³ Methyl, M Palladium oder Nickel und das Anion A B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻, SbF₆⁻ oder PF₆⁻ bedeuten.
8. Katalysatorsystem für die (Co)polymerisation von unpolaren olefinischen Monomeren und gegebenenfalls von α -Olefinen, die
- 45
- über eine funktionelle Gruppe verfügen, enthaltend als wesentliche Bestandteile eine Übergangsmetallverbindung gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 und als Cokatalysator eine starke

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F10/00 C08F220/18 C08F220/02 C08F4/70 C07F15/00
C07F15/02 C07F15/04 C07F15/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | MCLAIN S J ET AL: "ADDITION POLYMERIZATION OF CYCLOPENTENE WITH NICKEL AND PALLADIUM CATALYSTS" MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, vol. 31, no. 19, 22 September 1998 (1998-09-22), pages 6705-6707, XP000778178 ISSN: 0024-9297 | 1, 2, 6, 8, 10 |
| Y | Combination 6 | 3, 4, 9 |
| | — — — — — — / — | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2000

Date of mailing of the international search report

22/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rodriguez, L

WO 01/07492

neutrale Lewis-Säure, eine ionische Verbindung mit einem Lewis-sauren Kation oder eine ionische Verbindung mit einer Brönsted-Säure als Kation.

- 5 9. Katalysatorsystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysator $\text{NaB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ verwendet.
10. Verwendung der Übergangsmetallverbindung gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 oder des Katalysatorsystems gemäß den Ansprüchen 8 oder 9 für die (Co)polymerisation von Olefinen.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | <p>MECKING, JOHNSON, WANG, BROOKHART: "Mechanistic Studies of the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and alpha-Olefins with Methyl Acrylate" J. AM. CHEM. SOC., vol. 120, 27 January 1998 (1998-01-27), pages 888-899, XP002151753 cited in the application page 889 table 2</p> <hr/> | 3,4,9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 00/06560

PCT/EP 00/06560

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSTITELS

| | | | | | |
|-------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| IPK 7 | C08F10/00 | C08F220/18 | C08F220/02 | C08F47/10 | C07F15/00 |
| | C07F15/02 | C07F15/04 | C07F15/06 | | |

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile |
|------------|--|
|------------|--|

Betr. Anspruch Nr.

X

MCLAIN S J ET AL: "ADDITION
POLYMERIZATION OF CYCLOPENTENE WITH NICKEL
AND PALLADIUM CATALYSTS"
MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL
SOCIETY. EASTON,
Bd. 31, Nr. 19,
22. September 1998 (1998-09-22), Seiten
6705-6707, XP000778178
ISSN: 0024-9297
Verbindung 6

1, 2, 6, 8,
10

3,4,9

ly

-/-

☒

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* Veröfentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröfentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröfentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rodriguez, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | <p>MECKING, JOHNSON, WANG, BROOKHART: "Mechanistic Studies of the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and alpha-Olefins with Methyl Acrylate" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 120, 27. Januar 1998 (1998-01-27), Seiten 888-899, XP002151753 in der Anmeldung erwähnt Seite 889 Tabelle 2</p> | 3,4,9 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)